

The performance evaluation of TiO₂ nanoparticles in the removal of chromium from aqueous solutions: adsorbent characteristics and isotherm study

Parvin Ghasemian¹, Mohammad Hadi Abolhasani^{2*}

1-Master of Environmental Science, Islamic Azad University, Isfahan Branch (Khorasgan), Isfahan, Iran

2- Assistant Professor, Department of Environment, Waste and wastewater Research Center, Isfahan Branch, Isfahan, Isfahan, Isfahan, Iran

Abstract

Background and Aims: Chromium (Cr), as a metallic pollutant, enters to the body through drinking water. Due to the toxic and dangerous characteristic of hexavalent chromium, its removal is necessary. In this research, titanium dioxide nanoparticles were used as an adsorbents to remove Cr from water.

Materials and Methods: The characteristic of TiO₂ nanoparticles were determined using XRD and FTIR analyses. Batch adsorption experiments were performed using synthetic aqueous solutions containing chromium. The optimal conditions of adsorption were investigated at various pHs, initial concentration of metal ion, contact time and the adsorbent dosage on Cr adsorption capacity. Also, the study was carried out ethically and there was no bias and confinement on the part of the researcher during the research process.

Results: The results showed that the removal percentage at pH=3 (88.50%) was significantly more than the other studied pHs. The lowest removal percentage was observed at pH = 9 (38.03%). at the highest Cr adsorption was noticed in concentration of 0.5 g/L (61.52%), which was statistically significant as compared to other concentrations. Accordingly, the lowest adsorption was observed at 5 g / L concentration (6.75%). Adsorption performance was not significantly different at different times, and the amount of adsorption was almost constant after 30 minutes. Cr adsorption by TiO₂ nanoparticles increased with increase in adsorbent dose and the maximum amount of adsorption occurred at 4 g/L (68.31%) which again was significantly higher than other studied dosages. The lowest removal percentage was observed at 1 g/L (18.57%). The sorption isotherm studies showed that adsorption of chromium by titanium dioxide was fitted well to Freundlich isotherm model ($R^2 = 0.78$).

Conclusion: Titanium dioxide demonstrate high efficiency in adsorbing chromium from wastewater and thus can be a promising sorbent for the treatment of industrial wastewaters.

Keywords: Titanium dioxide, Chromium, Langmuir and freundlich adsorption isotherms.

Cite this article as: Ghasemian P, Abolhasani H A. The performance evaluation of TiO₂ nanoparticles in the removal of chromium from aqueous solutions: adsorbent characteristics and isotherm study. Journal of Health in the field. 2018; 6(2):1-10

***Corresponding Author:** Department of Environment, Waste and wastewater Research Center, Isfahan Branch, Isfahan, Isfahan, Isfahan, Iran

Email: hadi.mha2001@yahoo.com

DOI: <https://doi.org/10.22037/jhf.v6i2.21695>

Received: 7. Jun. 2018

Accepted: 29. Sep. 2018

بررسی کارایی نانو ذره دی اکسید تیتانیوم به منظور حذف کروم از محلول‌های آبی: مشخصات جاذب و ایزوترم جذب



پروین قاسمیان^۱، محمد هادی ابوالحسنی^{۲*}



۱- کارشناسی ارشد محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اصفهان (خوراسگان)، اصفهان، ایران
۲- استادیار، گروه محیط زیست، مرکز تحقیقات پسماند و پساب، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اصفهان (خوراسگان)، اصفهان، ایران

چکیده

زمینه و اهداف: کروم از طریق آب آشامیدنی وارد بدن می‌شود و حذف آن، امری ضروری است. در این پژوهش، از نانو ذره دی اکسید تیتانیوم به عنوان جاذب استفاده شد.

مواد و روش‌ها: در ابتدا خصوصیات نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با استفاده از آنالیزهای XRD و FTIR تعیین شد. آزمایشات جذب به صورت ناپیوسته با استفاده از محلول‌های آزمایشگاهی حاوی کروم انجام گرفت و فاکتورهای مختلف pH، غلظت اولیه یون فلزی، زمان تماس و مقدار جاذب بر میزان جذب در سطوح مختلف بررسی شد. همچنین در کلیه مراحل پژوهش موازین اخلاقی رعایت شد و هیچگونه دخل و تصرفی از جانب محقق در مراحل انجام پژوهش صورت نگرفت.

یافته‌ها: درصد جذب در pH برابر ۳ با اختلاف معنی‌داری بیشتر از دیگر pH ها بود (۸۸/۵۰٪) و کمترین درصد آن با اختلاف معنی‌داری در pH برابر ۹ بود (۳۸/۰۳٪). درصد جذب در غلظت ۰/۵ گرم در لیتر با اختلاف معنی‌داری بیشتر از سایر غلظت‌ها بود (۶۱/۵۲٪) و کمترین درصد جذب با اختلاف معنی‌داری در غلظت ۵ گرم در لیتر بود (۶/۵۷٪). کارایی جذب در زمان‌های مختلف اختلاف معنی‌داری با یکدیگر نداشتند و میزان جذب بعد از زمان ۳۰ دقیقه به صورت ثابت درآمد. تاثیر مقدار جاذب دی اکسید تیتانیوم در ۴ گرم در لیتر با اختلاف معنی‌داری بیشتر از دیگر مقادیر جاذب بود (۶۸/۳۱٪) و کمترین درصد جذب با اختلافی معنی‌دار در ۱ گرم در لیتر مشاهده شد (۱۸/۵۴٪). برازش ایزوترم‌های جذب نشان داد که جذب با مدل فروندلیچ مطابقت داشت ($R^2=0.75$).

نتیجه‌گیری: جاذب دی اکسید تیتانیوم، کارایی بالایی در جذب فلز کروم از فاضلاب دارد و می‌تواند برای پالایش فاضلاب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

کلید واژه‌ها: دی اکسید تیتانیوم، کروم، ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ

روش ارجاع به مقاله: قاسمیان پروین، ابوالحسنی محمد هادی، بررسی کارایی نانو ذره ی اکسید تیتانیوم به منظور حذف کروم از محلول های آبی: مشخصات جاذب و ایزوترم جذب، مجله بهداشت در عرصه، دوره ۶ شماره ۲، تابستان ۱۳۹۷ صفحات ۱۱-۱

*نویسنده مسئول: اصفهان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اصفهان (خوراسگان)، گروه محیط زیست.

Email: hadi.mha2001@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۷/۷

مقدمه

در دهه‌های اخیر ورود آلاینده‌ها با منشا صنعتی مانند فلزات سنگین به داخل محیط‌های دریایی به مقدار زیادی افزایش یافته است و این امر به‌عنوان یک خطر جدی برای حیات محیط‌های آبی به شمار می‌آید. میزان ورود این فلزات سنگین به محیط زیست بسیار بیشتر از مقداری است که بوسیله فرایندهای طبیعی پالایش شود، بنابراین این موضوع تجمع قابل ملاحظه‌ای از فلزات سنگین را در محیط زیست به دنبال داشته است [۱]. فلزات سنگین بر خلاف آلاینده‌های آلی غیرقابل تجزیه بیولوژیکی هستند و تمایل به تجمع در بدن موجودات زنده و اثر سمی و سرطان‌زایی دارند. حضور بیش از حد مجاز فلزات سنگین در محیط عامل درد شکم، مشکلات تنفسی، آسیب کبدی، نارسایی کلیه، خونریزی دستگاه گوارش، سرطان است [۲]. در بین فلزات سنگین، کروم از نظر سمیت توسط سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده در اولویت قرار گرفته است. کروم به دو صورت سه ظرفیتی و شش ظرفیتی در محیط زیست آبی وجود دارد و کروم (VI) نسبت به کروم (III) سمیت و سرطان‌زایی بیشتری دارد و حضور آن در محیط زیست یک خطر جدی برای زندگی آبزیان و سلامت انسان است و در استاندارد جهانی حداکثر مجاز کروم برای تخلیه به آب‌های سطحی و زیرزمینی به ترتیب ۰/۱ و ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر است [۳]. در بین ظرفیت‌های کروم، کروم (VI) از حلالیت بیشتری در محیط‌های آبی برخوردار است [۴]. کروم در آب‌های سطحی و زیرزمینی و خاک در نتیجه تخلیه پساب‌های صنایع آبکاری چرم، متالورژی و آماده‌سازی کروم، رنگرزی، صنایع تولید فولاد و دیگر فلزات وارد می‌شود و این پساب‌ها، حاوی کروم (III) و کروم (VI) در غلظت‌های ۱۰ تا ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر می‌باشند. در بین صنایع، پساب دباغ‌خانه‌ها مقدار زیادی نمک حاوی کروم (VI) هستند. کروم (VI) بطور عمده در سیستم‌های آبی بصورت یون کرومات و دی کرومات وجود دارد [۵]. روش‌های متداول تصفیه کروم عبارتند از انعقاد و ته‌نشینی، جذب، فرایندهای غشایی، تبادل یونی، اکسیداسیون، بازیافت، الکترولیتیک که در بین روش‌های نامبرده، پروسه جذب به عنوان مناسب‌ترین و مقرون به صرفه‌ترین راه برای تصفیه است. مزایای اصلی جاذب‌ها، خاصیت انتخابی آنها برای حذف یون‌های فلزی است که به گروه‌های عملکردی در سطوح آن بستگی دارد [۶]. در طول چند دهه گذشته فناوری نانو با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد بعنوان یک بخش اقتصادی مبتنی بر دانش به سرعت در حال رشد است. نانوتکنولوژی، دستکاری عمدی مواد در اندازه کمتر از ۱۰۰ نانو است [۷]. نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان فتوکاتالیست روی بسیاری از آلاینده‌های محیط زیست موثر بوده و علاوه بر حذف، آنها را به محصولات سازگار با محیط زیست تبدیل می‌کنند، این ترکیب

ارزان قیمت بوده، بازده بالایی داشته و به دلیل وجود امکان بازیافت آن در تکنولوژی صنعتی جهت حذف آلاینده‌های محیطی نظیر مواد آلی سمی و غیرقابل تجزیه، انواع فلزات سنگین از فاضلاب، تصفیه آب‌های آشامیدنی، تخریب باکتری‌ها و ویروس‌ها، تصفیه هوا استفاده می‌شود [۸]. در فرایند فوتوکاتالیستی، هنگامی که ماده کاتالیزور تحت تابش نور UV قرار می‌گیرد، الکترون‌های آن، از مدار ظرفیت خارج می‌شوند و به حالت برانگیخته می‌روند. الکترون‌های برانگیخته، از قابلیت احیای بالایی برخوردارند و می‌توانند باعث احیای آلاینده‌ها گردند [۹]. کروم (VI)، می‌تواند با استفاده از قابلیت احیاکنندگی کاتالیزور به کروم سه ظرفیتی که سمیت بسیار کمتری نسبت به کروم شش ظرفیتی دارد، احیا گردد [۱۰]. در مطالعه‌ای که توسط صادقی و همکاران (۱۳۹۵)، بر روی حذف کادمیوم از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) در شرایط ناپیوسته برای بررسی پارامترهایی مانند تغییرات pH، دما، زمان تماس، جرم جاذب و غلظت‌های مختلف محلول بر میزان جذب انجام گرفت، به این نتیجه رسیدند که بیشترین میزان جذب در شرایط pH برابر ۶، مقدار جاذب ۱ گرم، مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، غلظت فلز ۱۰ میلی گرم در لیتر و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد مشاهده شد. اگرچه یافته‌ها نشان داد که با استفاده از ۱ گرم از این جاذب در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و مدت زمان ۱۵ دقیقه، می‌توان بیش از ۹۰٪ کادمیوم با غلظت ۲۰ mg/L را در pH برابر ۶ حذف نماییم و نتایج بهترین انطباق تجربی را با ایزوترم لانگمویر نشان داد [۱۱]. بدین منظور تحقیق حاضر با هدف بررسی جذب دی کرومات پتاسیم با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم از محلول آبی با در نظر گرفتن ۴ گروه آزمایشی شامل جذب وابسته به pH، جذب وابسته به غلظت اولیه فلز، جذب وابسته به زمان تماس و جذب وابسته به مقدار جاذب انجام گرفت و در نهایت به بررسی برازش ایزوترم‌های جذب و تطبیق دو مدل فروندلیچ و لانگمویر با فرآیند جذب پرداخته شد.

مواد و روش‌ها

این پژوهش با هدف حذف فلز سنگین کروم (VI) از پساب سنتتیک انجام شده است. با در نظر گرفتن ۴ گروه آزمایشی شامل جذب وابسته به pH، جذب وابسته به غلظت اولیه فلز، جذب وابسته به زمان تماس و جذب وابسته به مقدار جاذب، پژوهش طی گام‌های زیر انجام شد. در تمام مراحل از هود Laminar flow کلاس II مدل ۱۵۰ NANO RAAD برای پرتودهی فراینفش استفاده شد. این هود قابلیت پرتودهی را دارد. هود لامینار کلاس II مجهز به سیستم پرتودهی است که در این پژوهش برای پرتودهی به جاذب دی اکسید تیتانیوم جهت افزایش راندمان جذب این جاذب استفاده شده است. دی اکسید تیتانیوم برای افزایش راندمان فعالیتی خود برای

$$Q_t = \text{مقدار فلز جذب شده در واحد جرم جاذب}$$

$$C_i = \text{غلظت اولیه فلز}$$

$$C_t = \text{غلظت ثانویه فلز در زمان } t$$

$$M = \text{جرم جاذب}$$

$$V = \text{حجم محلول [۹]}$$

ایزوترم های جذب سطحی

برای تعیین ایزوترم های جذب سطحی، غلظت های متفاوت ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۵ میلی گرم بر لیتر کروم تهیه شد و سوسپانسیون هایی حاوی ۰/۵ گرم جاذب و ۵۰ میلی لیتر محلول، در pH برابر ۳ و در زمان ۲ ساعت با سه تکرار استفاده گردید و محلول تعادلی مانند مراحل قبلی از کاغذ صافی عبور داده شد و غلظت باقی مانده فلز توسط دستگاه جذب اتمی قرائت گردید [۱۴]. سپس نمودارهای برازش ایزوترم های جذب سطحی در غلظت های مختلف رسم و برازش مدل های لانگمویر و فروندلیچ جهت برازش داده ها مورد استفاده قرار گرفت [۹].

ایزوترم مدل لانگمویر به صورت معادله ۳ به قرار زیر است، معادله (۳) فرم خطی معادله لانگمویر را ارائه می دهد:

$$C/X/m = 1/Kb + C/b \quad (3)$$

X/m : جرم جذب شونده در واحد جرم جاذب. همان q_e

K : عدد ثابت مربوط به انرژی جذب

b : حداکثر مقدار جذب شونده ای که می تواند جذب گردد (یک لایه مولکولی کامل)

C : غلظت تعادلی جذب شونده

ماهیت مناسب جذب و خصوصیات ویژه همدمای جذب لانگمویر را می توان به کمک یک ثابت بدون واحد به نام فاکتور جداسازی یا پارامتر تعادلی که در سال ۱۹۶۶ توسط هال و همکاران معرفی شد، تشریح نمود [۱۵]:

$$R_L = 1/(1 + bC_0) \quad (4)$$

$K_L = b$ ثابت لانگمویر

C غلظت اولیه جذب شونده در محلول (mg/L)

اگر مقدار R_L برابر صفر شود، نشان دهنده جذب غیر قابل برگشت، $1 < R_L < 0$ بیانگر جذب مطلوب، $R_L = 1$ بیانگر جذب خطی و $1 < R_L$ بیانگر جذب نامطلوب است.

جذب بیشتر حتما نیازمند پرتو دهی است. در فرایند فوتوکاتالیستی، هنگامی که ماده کاتالیزور تحت تابش نور UV قرار می گیرد، الکترون های آن، از مدار ظرفیت خارج می شوند و به حالت برانگیخته می روند. الکترون های برانگیخته، از قابلیت احیای بالایی برخوردارند و می توانند باعث احیای آلاینده ها گردند. در کلیه مراحل پژوهش موازین اخلاقی رعایت شد و هیچگونه دخل و تصرفی از جانب محقق در مراحل انجام پژوهش صورت نگرفت.

جاذب مورد آزمایش و تعیین خصوصیات نانو ذره دی اکسید تیتانیوم

ذرات دی اکسید تیتانیوم در اندازه ۲۰ نانومتر، سطح ویژه ۴۰ مترمربع در گرم و درجه خلوص ۹۹ درصد از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان واقع در شهر مشهد تهیه گشت. ویژگی های ساختاری نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) و FTIR در محدوده طول موج ۴۰۰-۴۰۰۰ nm تعیین شد [۱۲]. برای تعیین ساختار کریستالی نانوذرات از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل PHILIPS PW۱۸۰۰ استفاده گردید. برای تعیین ساختار نانو ذره دی اکسید تیتانیوم، از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه Burker Tensor ۲۷ FT-IR استفاده شد.

تهیه محلول های آزمایشگاهی حاوی کروم

برای تهیه محلول های آزمایشگاهی با غلظت های متفاوت کروم، از نمک پتاسیم دی کرومات استفاده گردید.

تاثیر پارامترهای مختلف بر فرایند جذب

در این پژوهش، متغیرهای مختلفی همچون pH (۳، ۵، ۷ و ۹)، مقدار جاذب (۱، ۲، ۳ و ۴ گرم در لیتر)، زمان تماس (بازه های زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) و غلظت های مختلف کروم (غلظت های ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۵ میلی گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی مراحل نمونه ها، به مدت دو ساعت در دور ۱۸۰ rpm به وسیله دستگاه همزن مخلوط شدند. سپس از کاغذ صافی، عبور داده شدند. غلظت باقی مانده فلز کروم در محلول توسط دستگاه جذب اتمی مدل Perkin Elmer ۳۰۳۰ قرائت گردید. این کار با سه تکرار انجام گرفت [۱۳]. در نهایت درصد حذف کروم و ایزوترم های جذب برای تمام مراحل به ترتیب با استفاده از معادلات (۱) و (۲) محاسبه شد.

(۱)

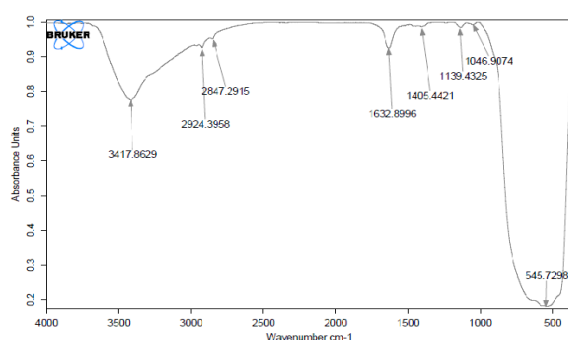
$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

C_0 و C_e غلظت اولیه کروم در محلول و آزمایش می باشند [۹].

$$Q_t = \frac{(C_i - C_e)}{M} \times V \quad (2)$$

شکل ۲، نتایج طیف سنجی FTIR نانو ذره دی اکسید تیتانیوم را نشان می دهد. در طیف FTIR نمونه ها، چند پیک جذبی مربوط به گروه OH ظاهر شد. در نمونه های دی اکسید تیتانیوم، در محدوده $3800-3000 \text{ cm}^{-1}$ یک پیک پهن مشاهده شد که مربوط به مد کششی هیدروکسیل (OH)، ناشی از آب به عنوان محیط مایع کندسوز بود. پیک دیگر در محدوده $1630-1600 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده شد که این پیک نیز مربوط به مد چرخشی O-H آب بود. از آنجا که مولکول های CO_2 در هوای محیط وجود دارد، پیک جذبی در محدوده $2390-2360 \text{ cm}^{-1}$ در طیف FTIR نمونه مشاهده شد.

پیک در محدوده $800-450 \text{ cm}^{-1}$ به کشش باند O-Ti اختصاص داشت. در طیف FTIR نمونه ها، مشاهده شد که با افزایش دمای محیط کندسوز، شدت جذب در محدوده $800-450 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به وجود نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بیشتر شد. با گرم شدن آب، تعداد و تنوع بیشتری از اکسیژن و رادیکال های آن در محیط ایجاد شد و باعث شد تا پیوندهای اکسیژنی جدیدتری در محیط مایع ظاهر گردد که قله FTIR در 2360 cm^{-1} ناشی از آنها بود.



شکل ۲- طیف سنجی FTIR نانو ذره دی اکسید تیتانیوم

جدول ۱، ۲، ۳ و ۴ نتایج حاصل از اثر بخشی پارامترهای مختلف در حذف کروم به وسیله دی اکسید تیتانیوم را نشان می دهد.

معادله فروندلیچ یک معادله جذب سطحی تجربی می باشد که شکل کلی آن عبارت است از:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k_f + 1/n \text{ Log } C_e \quad (5)$$

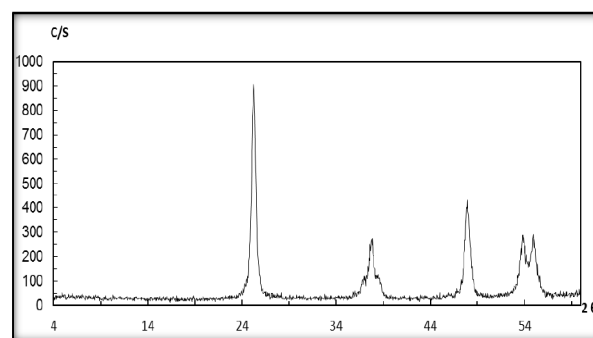
که در آن q_e جرم ماده جذب شونده در واحد جرم جذب کننده (میکروگرم بر گرم)، C_e غلظت عنصر در حال تعادل (میکروگرم بر میلی لیتر) و k_f و n ضرایب مدل هستند [۱۶].

تجزیه و تحلیل داده ها

داده های بدست آمده توسط نرم افزارهای SAS، Excel 2016 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. برای رسم نمودارهای تاثیر pH، دما، مقدار جاذب، غلظت و زمان تماس بر جذب کل کروم از محلول ساختگی از نرم افزارهای Excel 2016 و جهت پردازش داده های حاصل در قالب طرح بلوک کاملاً تصادفی در نرم افزار SAS9.4 استفاده شد. سپس سینتیک جذب و همدمای جذب های جذب کل فلز سنگین کروم از محلول ساختگی توسط مدل های لانگمویر و فروندلیچ مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج

شکل ۱ تعیین ویژگی های معدنی جاذب مورد آزمایش با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس انجام شد.



شکل ۱- نمودار حاصل از پراش پرتو ایکس نانوذره دی اکسید تیتانیوم

جدول ۱- مقایسه میانگین درصد جذب کروم در pH های مختلف

pH	۳	۵	۷	۹
درصد جذب	$88/5 \pm 0/707^a$	$80/891 \pm 2/599^{ba}$	$56/971 \pm 16/721^{bc}$	$38/034 \pm 4/746^c$

هم نشان دهنده عدم وجود اختلاف معنی دار بین مقادیر است. وجود اختلاف معنی دار بین مقادیر مختلف در هر فاکتور لزوماً ثابت نبوده و کاملاً بستگی به دیگر میانگین ها دارد. حروف یک نشان آماری است و نشان دهنده مقداری ثابت نیست.

حروف a، b، c و d نشان دهنده اختلاف معنی دار در سطح $\alpha = 0/05$ هستند که آزمون دانکن به دست آمده است. این حروف به ترتیب از مقدار بزرگتر تا مقدار کوچکتر نشان دهنده اختلاف معنی دار است و با تغییر حروف از a به سمت d مقادیر کاهش می یابد. حروف مشابه

جدول ۲- مقایسه میانگین درصد جذب کروم در مقدارهای مختلف جاذب بر حسب گرم

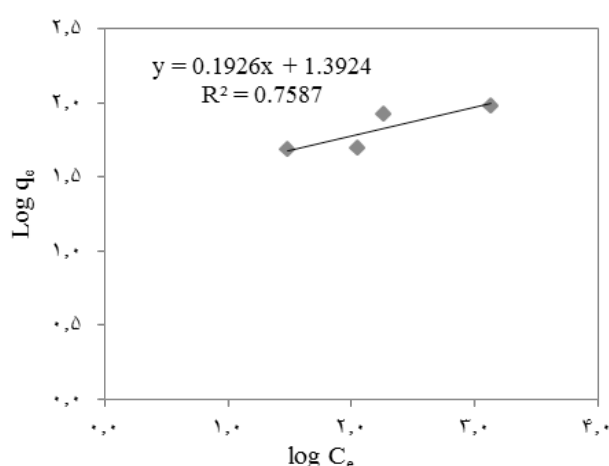
مقدار جاذب (گرم)	۱	۲	۳	۴
درصد جذب	$18/548 \pm 3/198^d$	$33/024 \pm 1/919^c$	$51/571 \pm 1/279^b$	$68/310 \pm 1/919^a$

جدول ۳- مقایسه میانگین درصد جذب کروم در زمان های مختلف بر حسب دقیقه

زمان (دقیقه)	۳۰	۶۰	۹۰	۱۲۰
درصد جذب	$76/945 \pm 1/182^a$	$76/704 \pm 2/069^a$	$76/913 \pm 1/773^a$	$76/704 \pm 4/433^a$

جدول ۴- مقایسه میانگین درصد جذب کروم در غلظت های مختلف بر حسب میلی گرم در لیتر

غلظت آلاینده	۰/۵	۱	۱/۵	۲	۵
درصد جذب	$61/52 \pm 29/00^a$	$31/02 \pm 22/530^{ab}$	$48/56 \pm 20/712^{ab}$	$31/53 \pm 12/883^{ab}$	$6/57 \pm 0/714^b$



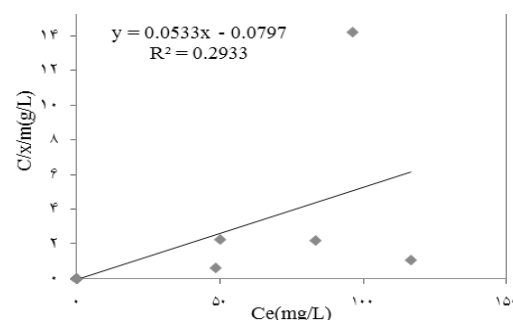
شکل ۴- ایزوترم های جذبی فروندلیچ جذب کروم به وسیله نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم

جدول ۵- ثابت های ایزوترم جذب لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

مقدار	ضریب	مدل
فروندلیچ	$k_f (L/g)$	$24/68$
$\text{Log } q_e = \text{Log } k_f + 1/n \text{ Log } C_e$	$1/n$	$0/1926$
	R^2	$0/7587$
	$K_L (L/mg)$	$0/668$
لانگمویر	$b (\mu g/g)$	$0/0533$
$c/x/m = 1/kb + c/b$	R^2	$0/2933$
	R_L	$0/0006$

پس از مقایسه ضرایب، تبیین ایزوترم های خطی در جذب سطحی، مدل فروندلیچ به خاطر R^2 بالاتر برای فلز کروم انتخاب شد. جذب کروم به وسیله دی اکسید تیتانیوم از مدل فروندلیچ به علت داشتن

طبق جدول (۱)، میزان جذب دی اکسید تیتانیوم در $pH=3$ با اختلاف معنی داری بیشتر از دیگر pH ها بود و کمترین مقدار آن با اختلاف معنی داری در $pH=9$ دیده شد. همچنین منطبق بر جدول (۲)، میزان جذب دی اکسید تیتانیوم در ۴ گرم در لیتر با اختلاف معنی داری بیشتر از دیگر مقدارهای این جاذب بود و کمترین مقدار آن با اختلاف معنی داری در ۱ گرم در لیتر دیده شد. در جدول (۳)، بین میزان جذب دی اکسید تیتانیوم و زمان های مختلف اختلاف معنی داری دیده نشد و بعد از زمان ۳۰ دقیقه میزان جذب تقریباً به صورت ثابت بود. همانطور که در جدول (۴) مشاهده می شود، میزان جذب دی اکسید تیتانیوم در ۴ گرم بر لیتر با اختلاف معنی داری بیشتر از دیگر غلظت ها بود و کمترین مقدار آن با اختلاف معنی داری در ۱ گرم در لیتر دیده شد. به منظور برازش مدل های جذبی بر روی ایزوترم های جذب باید به این نکته اشاره کرد که این ایزوترم ها در اصل جذب سطحی مواد حل شونده بر روی مواد جامد را در دمای ثابت بر اساس واحدهای کمی توصیف می نمایند. بدین منظور برازش نتایج بدست آمده با مدل های جذبی لانگمویر و فروندلیچ برای جاذب دی اکسید تیتانیوم در شکل (۳) و (۴) نشان داده شد. پارامترهای این مدل ها نیز در جدول (۵) ارائه شد.



شکل ۳- ایزوترم های جذبی لانگمویر جذب دی کرومات پتاسیم به وسیله دی اکسید تیتانیوم

بیشترین میزان جذب در زمان ۲ ساعت به میزان ۹۵٪ بود [۲۲]. مطالعات صورت گرفته توسط جاعو و همکاران (۲۰۰۸) نیز نشان داد که با گذشت زمان درصد جذب یون‌های Cr(IV) از پساب افزایش یافت [۲۳]. وینود و همکاران (۲۰۱۵) از آهن - مونت‌موریلونیت میزان حذف فلزات سنگین در زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ دقیقه و غلظت‌های مختلفی از نمونه در دامنه‌ای از pH بررسی شد. نتایج نشان داد که در زمان تماس ۶۰ و ۱۲۰، نزدیک به ۱۰۰ درصد حذف صورت گرفت [۲۴].

در این پژوهش با افزایش مقدار جاذب، درصد حذف فلز کروم افزایش نشان داد. به طوری که با افزایش مقدار جاذب از ۱ گرم در لیتر به ۴ گرم در لیتر، درصد جذب از ۱۸/۵۴۸ به ۶۸/۳۱ درصد افزایش داشت، علت این امر افزایش مکان‌های در دسترس برای جذب فلزات بود که با افزایش مقدار جاذب صورت گرفت [۲۶، ۲۵]. همچنین نتایج مشابهی برای فلز کروم بدست آمد. به طوری که با افزایش مقدار جاذب از ۰/۱ به ۲۰ گرم در لیتر، راندمان جذب از ۱۸/۱۳٪ به ۶۲/۰۸٪ افزایش یافت. زیرا با افزایش مقدار جاذب، سطح تماس ذرات جاذب نیز افزایش یافت و گروه‌های $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ بیشتری امکان نشستن بر سطح جاذب را داشت و در نتیجه میزان جذب نیز افزایش یافت [۲۷]. آذری و همکاران (۱۳۹۳) در مطالعه خود بر روی جذب کروم (VI) از محیط‌های آبی توسط کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات آهن صفر (CMFeO) انجام شد، به نتیجه مشابهی رسیدند که با افزایش میزان جاذب از ۰/۱ به ۲ گرم در لیتر کارایی جذب کروم از ۷۱/۶۰ به ۹۱/۵۶ درصد افزایش یافت [۲۸]. در مطالعه دیگری که توسط حسینی فرد و همکاران (۱۳۹۵) بر روی حذف مس از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید منگنز منتشر شد، این نتیجه حاصل شد که با افزایش میزان جاذب از ۰/۱۵ گرم در لیتر به ۰/۵ گرم در لیتر، درصد جذب افزایش یافت [۲۹]. در مطالعه سینتیک و الگوهای هم‌دمای جذب کروم شش ظرفیتی از محیط‌های آبی توسط نانو ذرات خاکستر برگ درخت کنار مقدار بهینه جاذب برای جذب کروم با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر برابر ۵ گرم بر لیتر بدست آمد [۳۰]. در مطالعه خدابخشی و همکاران (۱۳۹۰) با هدف بررسی حذف کروم شش ظرفیتی از پساب شبیه سازی شده و صنایع آبکاری توسط نانو ذرات مگنتیت نتایج نشان داد که با افزایش نانو ذرات مگنتیت راندمان حذف افزایش یافت [۳۱]. در این پژوهش مقادیر گوناگون غلظت پساب برای رسیدن به بالاترین مقدار حذف کروم (VI) در پنج غلظت اولیه ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۵ میلی گرم در لیتر بررسی شد. با بررسی تغییرات غلظت اولیه کروم مشخص شد که با افزایش غلظت کروم، میزان جذب آن نیز کاهش یافت. با توجه به ثابت بودن میزان دز جاذب و محدود بودن تعداد سایت‌های جذب موجود، کاهش درصد حذف آلاینده متناظر

R^2 بالاتر (میزان ۰/۷۵۸۷)، تبعیت کرد. ضریب K_f نیز که معیاری از قدرت جذب می‌باشد، برابر ۲۴/۶۸ لیتر بر گرم بود. ضریب $1/n$ مدل فروندلیچ که معیار شدت جذب است، برای کروم ۰/۱۹۲۶ تعیین گردید.

بحث

بر طبق آزمایشات و تجزیه و تحلیل‌ها صورت گرفته بر روی نتایج، جذب کروم با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم در pH اسیدی ۳ با اختلاف معنی داری نسبت به سایر pHها بیشترین (به میزان ۸۸/۵٪) بود. گونه‌های مختلف کروم (VI) شامل $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، HCrO_4^- ، $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ و Cr_2O_3 ، گونه‌های غالب کروم (VI) در pHهای اسیدی به شمار می‌آیند. به ویژه گونه HCrO_4^- که در pHهای حدود ۲ تا ۳، فراوان‌ترین گونه کروم شش ظرفیتی بود و به واسطه انرژی جذب کم، امکان جذب این گونه از کروم به راحتی در سطح جاذب فراهم می‌گردد [۱۷]. pH یکی از فاکتورهای مهمی است که از طریق تاثیر بر ساختار ماده آلاینده و بار سطحی جاذب در فرایند جذب تاثیر می‌گذارد [۱۸]. علت کاهش درصد جذب با افزایش pH را می‌توان مرتبط به ساختار آنیونی جذب شونده مرتبط دانست. بررسی‌ها نشان داد که در pH بالا، بار الکتریکی سطحی غالب در سطح جاذب‌ها به صورت بار منفی بود. بر این اساس با افزایش pH، تعداد بارهای منفی افزایش یافت و با توجه به ماهیت آنیونی جذب شونده در این شرایط جاذبه الکترواستاتیکی میان جاذب و آلاینده کاهش یافت و راندمان جذب کاهش یافت [۲۰، ۱۹]. وانگ و همکاران (۲۰۱۶)، در مطالعه خود جاذب‌های مختلف مونت‌موریلونیت و جاذب نانو کامپوزیت با AL_{13} ، کلرید دوسیل‌آمونیم‌تری‌متیل یا آمین‌دوسیل آماده شده برای حذف کروم شش ظرفیتی را استفاده و گزارش کردند که در گستره pH اسیدی، حذف کروم بیش‌ترین مقدار بود [۲۱].

بر اساس نتایج حاصل از تحقیق، مشخص است که جذب کروم توسط نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم سریع بود و در همان ۳۰ دقیقه اول اتفاق افتاد و زمان تماس بیشتر در افزایش میزان جذب تاثیر زیادی نداشت. به طوری که با افزایش زمان تماس جاذب با محلول ساختگی حاوی کروم شش ظرفیتی، راندمان حذف بعد از زمان ۳۰ دقیقه افزایش نداشت و تقریباً به حالت ثابت بود. مطالعات انجام شده در این راستا نشان داد که با افزایش زمان تماس در ابتدا میزان حذف سیر صعودی داشت، چراکه مکان‌های فعال زیاد و خالی در سطح جاذب، با گذشت زمان اشغال شد و به همین علت روند افزایش جذب در زمان‌های اولیه بیش‌تر و در زمان‌های نهایی به علت کاهش ظرفیت جذب، میزان جذب کمتر بود. در مطالعه‌ای که توسط صالح نیا و همکاران (۱۳۹۵) بر روی حذف یون مس (II) با استفاده از کربن فعال مغناطیسی شده با نانو ذرات اکسید آهن انجام شد،

کلویزایت سدیمی صورت گرفت نتایج نشان داد که مدل فروندلیچ با ضریب تبیین 0.9721 و شاخص خطای 0.2831 برازش بهتری بر داده‌های آزمایشگاهی جذب داشت [۳۸]. بابایی و همکاران (۱۳۹۴) برای برازش مدل‌های جذبی، در حذف کروم از محلول‌های آبی با استفاده از نانو ذرات مگنتیت اصلاح شده با سدیم دو دسیل سولفات به دلیل R^2 بالاتر (مقدار 0.998) مدل فروندلیچ را انتخاب نمودند. تعیین ترکیبات موجود در ساختار یک جاذب یکی از مهمترین نکات در فرآیند جذب بود که بایستی مورد توجه قرار گیرد [۳۹].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، آزمایشات حذف کروم شش ظرفیتی به‌وسیله نانو ذره دی اکسید تیتانیوم در بخش‌های جداگانه صورت گرفت که نتایج کلی آن به صورت زیر ارائه می‌گردد. در گام نخست به بررسی اثر pH در ۴ سطح (۳، ۵، ۷، ۹) بر جذب توسط نانو ذره دی اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده گردید که با کاهش pH، میزان جذب برای فلز افزایش یافت. جذب در pHهای پایین به علت بار منفی جاذب و نیروی جذب الکترواستاتیک، بیشتر بود. در دومین گام به بررسی اثر زمان تماس در چهار سطح (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه) بر مقدار جذب کروم پرداخته شد و نتایج نشان داد که بیشترین جذب در زمان ۳۰ دقیقه اتفاق افتاد و با افزایش زمان تماس میزان جذب تقریباً ثابت ماند. در سومین گام، اثر مقدار گرم جاذب بر میزان جذب برای کروم شش ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که با افزایش میزان جاذب میزان جذب افزایش می‌یابد که دلیل آن بیشتر شدن و در دسترس بودن سایت‌های تبادلی و سطح ویژه است. در چهارمین گام تأثیر غلظت اولیه محلول ساختگی بر میزان جذب کروم شش ظرفیتی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که افزایش غلظت اولیه یون‌های کروم شش ظرفیتی در محلول ساختگی، سبب کاهش میزان جذب می‌شود که این امر به علت دسترسی مقدار بیشتر یون کروم شش ظرفیتی توسط جاذب و اشغال سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب و اشباع شدن آنها می‌باشد. در مرحله آخر فلز جذب کروم توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با مدل فروندلیچ مطابقت داشت. در نهایت مشخص شد که نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم کارایی بالایی در جذب کروم از پساب داشته و می‌تواند در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله نویسنده مقاله برخود لازم می‌داند از ریاست پژوهشگاه پسماند و پساب دانشگاه آزاد اسلامی واحد اصفهان (خوراسگان) و کارشناس پژوهشگاه سرکار خانم مهندس پیرستانی به جهت کمک

با افزایش غلظت آلاینده ورودی منطقی خواهد بود [۳۲]. در پژوهش موونی و همکاران (۲۰۱۱) در حذف کروم توسط کربن فعال، افزایش غلظت آلاینده سبب کاهش کارایی حذف شد که این محققین علت آن را اشغال سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب و اشباع شدن آنها گزارش کردند. در مطالعه تکانلو و همکاران (۱۳۹۳)، با هدف بررسی ارزیابی فرآیند جذب سطحی یون‌های کادمیوم به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اولیه کادمیوم از فاضلاب سنتتیک با نانو ذرات آهن مغناطیسی سنتز شده میزان جذب کاهش یافت [۳۳]. عبدالمهی نژاد و همکاران (۱۳۹۴)، با هدف بررسی و حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانو ذره‌های فریت، نتایج نشان داد که با افزایش غلظت اولیه کروم به دلیل کاهش سایت‌های فعال موجود در سطح جاذب که عمل جذب را انجام می‌دهند، میزان جذب و در نتیجه درصد حذف کاهش یافت [۳۴]. طی مطالعه‌ای که اخبارزاده و همکاران (۱۳۹۰)، بر روی توانایی نانو ذرات اکسید آهن، در حذف رقابتی و بازیابی کروم شش و نیکل دو ظرفیتی از پساب معادن انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اولیه فلزات کروم و نیکل میزان جذب کاهش یافت و علت آن را ثابت بودن سطح جذب نانو ذرات گزارش نمودند [۳۵].

به منظور بررسی امکان دستیابی به بیشینه ظرفیت جذب جاذب، نتایج به‌دست آمده با ایزوترم‌های جذب لانگمویر و فروندلیچ مدل شدند. جذب کروم با استفاده از نانو ذره دی اکسید تیتانیوم از مدل فروندلیچ به علت داشتن R^2 بالاتر (میزان 0.7587)، تبعیت کرد. پس از انجام تجزیه و تحلیل هم‌حرارت‌های جذب، جاذب نانو ذره دی اکسید تیتانیوم با ضریب K_F که معیاری از قدرت جذب می‌باشد برابر $24/68$ لیتر بر گرم بود. ضریب $1/n$ که معیار شدت جذب بود، برای این جاذب 0.1926 تعیین گشت. برازش مدل هم‌دمایی فروندلیچ برای جذب کروم نیز نشان‌دهنده اشباع نشدن جذب در محدوده غلظتی بکار برده شده بود. در این مدل ثابت K_F را می‌توان یک شاخص کمی در ارتباط با ظرفیت جذب دانست، به‌طوری که با افزایش این ثابت، ظرفیت جذب جاذب برای جذب ماده جذب شونده، افزایش یافت. افزایش این ثابت از جاذب دی اکسید تیتانیوم، ظرفیت جذب بالایی برای کروم را نشان داد. ثابت n نیز به عنوان شاخص شدت جذب بیان گردیده و معیاری از انحنا یا معادله برازش یافت و میزان ناهمگنی سطح جاذب بود [۳۶]. معمولاً برای یک جاذب خوب $0.1 < \frac{1}{n} < 1$ است. هرچه n به صفر نزدیک‌تر شود، ناهمگنی سطح افزایش یافت و جذب بهتر و تشکیل پیوند نسبتاً قوی بین جاذب و جذب شونده را نشان می‌دهد [۳۷]. بنابراین مقادیر $1/n$ بدست آمده برای فلز کروم در این مطالعه، یک فرآیند جذبی قابل قبولی را نشان داد. در مطالعه‌ای که توسط خوش‌روش و همکاران (۱۳۹۲)، بر روی تأثیر کادمیوم بر جذب کروم (VI) ظرفیتی توسط نانو رس

در انجام پروژه و در اختیار قرار دادن امکانات برای انجام این پژوهش، کمال تقدیر و تشکر را بنماید.

Reference

1. Khaiati S, Rezaei H. Study on the removal of heavy metals from water and wastewater by nanotechnology. Proceedings of Third Conference and Exhibition of Environment and Future Crises (Limitation of Water and Water Pollution, Urban and Industrial Pollution), 2016 May. 11-12; Tehran, Iran (In Persian).
2. Kelta B, Taddesse AM, Yadav O, Diaz I, Mayoral Á. Nano-crystalline titanium (IV) tungstomolybdate cation exchanger: Synthesis, characterization and ion exchange properties. Journal of Environmental Chemical Engineering 2017; 5(1):1004-14.
3. Baig U, Rao RAK, Khan AA, Sanagi MM, Gondal MA. Removal of carcinogenic hexavalent chromium from aqueous solutions using newly synthesized and characterized polypyrrole–titanium (IV) phosphate nanocomposite. Chemical Engineering Journal 2015; 280:494-504.
4. Kalantari K, Ahmad MB, Masoumi HRF, Shameli K, Basri M, Khandanlou R. Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by Fe_3O_4 /montmorillonite nanocomposite using response surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study. Journal of the Taiwan institute of Chemical Engineers 2015; 49:192-98.
5. Babaei AA, Baboli Z, Ahmadi M, Jaafarzadeh N, Goudarzi G, Mostufi A. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by nano-sized magnetite modified with SDS. Iranian South Medical Journal 2015; 18(5):944-59 (In Persian).
6. Kampalanonwat P, Supaphol P. The study of competitive adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by aminated polyacrylonitrile nanofiber mats. Energy Procedia 2014; 56:142-51.
7. Samanta H, Das R, Bhattachajee C. Influence of nanoparticles for wastewater treatment-A short review. Austin Chemical Engineering 2016; 3(3):1036-42.
8. Nazari R, Taj Abadi Ebrahimi M. Titanium dioxide nanoparticles and its applications in environmental purification. Proceedings of the 4th National Biotechnology Conference of Iran, 2005 Jun. 14-16; Kerman, Iran (In Persian).
9. Devi LG, Kavitha R. A review on non metal ion doped titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. Applied Catalysis B: Environmental 2013; 140:559-87.
10. Dayan A, Paine A. Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: Review of the literature from 1985 to 2000. Human & Experimental Toxicology 2001; 20(9):439-51.
11. Sadeghi P, Rezaie H, Hedaiati S.A. Removal of cadmium from aqueous solutions using titanium dioxide nanoparticles (TiO_2). Quarterly Journal of Environmental Science and Technology 2016; 2:1-5 (In Persian).
12. Kumar H, Rani R. Structural characterization of silver nanoparticles synthesized by micro emulsion route. International Journal of Engineering and Innovative Technology 2013; 3:344-48.

13. Mobasherpour I, Salahi E, Pazouki M. Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nano-crystalline calcium hydroxyapatite. *Journal of Saudi Chemical Society* 2011; 15(2):105-12.
14. Ghahremani D, Mobasherpour I, Salahi E, Ebrahimi M, Manafi S, Keramatpour L. Potential of nano crystalline calcium hydroxyapatite for Tin (II) removal from aqueous solutions: Equilibria and kinetic processes. *Arabian Journal of Chemistry* 2017; 10:S461-S71.
15. Hall KR, Eagleton LC, Acrivos A, Vermeulen T. Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 1966; 5(2):212-23.
16. Bansal RC, Goyal M. Activated carbon adsorption. Boca Raton: CRC Press; 2005.
17. Pérez-Candela M, Martín-Martínez J, Torregrosa-Maciá R. Chromium (VI) removal with activated carbons. *Water Research* 1995; 29(9):2174-80.
18. Ong S, Lee C, Zainal Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresource Technology* 2007; 98(15):2792-99.
19. Banat F, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environmental Pollution* 2000; 107(3):391-98.
20. Varghese S, Vinod V, Anirudhan T. Kinetic and equilibrium characterization of phenols adsorption onto a novel activated carbon in water treatment. *Indian Journal of Chemical Technology* 2004; 11:825-33.
21. Wang G, Hua Y, Su X, Komarneni S, Ma S, Wang Y. Cr (VI) adsorption by montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science* 2016; 124:111-18.
22. Saleh Nia S, Barikbin B, Dori H. Investigation of the Efficiency of Activated Carbon Activated by Iron Oxide Nanoparticles in the Removal of Copper (II) from Aqueous Solutions. *Scientific Journal of Birjand University of Medical Sciences*. 2016; 23(1):44-55 (In Persian).
23. Guo H, Luo S, Chen L, Xiao X, Xi Q, Wei W, et al. Bioremediation of heavy metals by growing Hyperaccumulaor endophytic bacterium *Bacillus* sp. L14. *Bioresource Technology* 2010; 101(22):8599-605.
24. Vinuth M, Naik HB, Manjanna J, Vinoda B. Environmental Remediation of Hexavalent Chromium in Aqueous Medium Using Fe (II)-Montmorillonite as Reductant. *Procedia Earth and Planetary Science* 2015; 11:275-83.
25. Melamed R, da Luz AB. Efficiency of industrial minerals on the removal of mercury species from liquid effluents. *Science of the Total Environment* 2006; 368(1):403-406.
26. Yabe MJS, de Oliveira E. Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. *Advances in Environmental Research* 2003; 7(2):263-72.
27. Park D, Yun Y-S, Park JM. Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. *Chemosphere* 2005; 60(10):1356-64.
28. Azari A, Gholami M, Mokhtari M, Kakavand B, Ahmadi A, SattariTabriz M.A. Removal of six volumes of chromium from aqueous medium using activated carbon with zero iron nanoparticles (CMFeO). Kinetic, isotherm

and thermodynamic study. Journal of Health and Development 2014; 3(1):14-26 (In Persian).

29. Hosseini-fard M, Ghorbani H, aghazadeh m, Hosseini-fard M. Synthesis of manganese dioxide nano-particles (MnO_2) and their copper removal efficiency from aqueous solutions. Journal of Water and Wastewater 2016; 27(3):2-11 (In Persian).

30. Divband L, Boroomannasab S, Hosseini-zaree N, Shirazi P. Experimental study of removing (Zn^{+2}) by nano structure cedar fly ash (*Zizyphus spinachristi*) from industrial waste water. Irrigation Sciences and Engineering 2013; 36(1):23-31 (In Persian).

31. Khodabakhshi a, amin, Sedehi. Removal of Cr (VI) from simulated electroplating wastewater by magnetite nanoparticles. Journal of Shahrekord Uuniversity of Medical Sciences 2011; 13(4):94-101 (In Persian).

32. Ren J, Bopape MF, Setshedi K, Kitinya JO, Onyango MS. Sorption of Pb (II) and Cu (II) by Low-Cost magnetic eggshells- Fe_3O_4 powder. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly 2012; 18(2):221-31.

33. Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD, Metcalf, Eddy I, Burton F. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4th ed. New York: McGraw-Hill Education; 2003.

34. Abdolshahi Nezhad S, Borghei SM, Sayedi M. Removal of hexavalent chromium by frrite nono particles. Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran 2015; 34(1):29-37 (In Persian).

35. Akhbarizadeh R, Shayestehfar MR, Darezereshki E. Ability of maghemite nanoparticles ($\gamma-Fe_2O_3$) to competitive removal and recovery of Cr (IV) and Ni (II) from mine wastewater. Journal of Environmental Studies 2013; 38(4):1-8 (In Persian).

36. Zaini MAA, Okayama R, Machida M. Adsorption of aqueous metal ions on cattle-manure-compost based activated carbons. Journal of Hazardous Materials 2009; 170(2-3):1119-24.

37. Eren Z, Acar FN. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies. Desalination 2006; 194(1-3):1-10.

38. Khoshravesh M, Divband L, Motamedi F, Reihany G. The effects of cadmium on the adsorption of Cr (VI) by nano clay (Cloisite®Na⁺). Journal of Water and Soil Conservation 2016; 23(3):241-56 (In Persian).

39. Rahmani A, Asgari G, Barjasteh Asgari F, Hedayati Kamran E, Alijani F. Investigation of phenol removal from aqueous solutions using copper-impregnated pumice. Avicenna Journal of Clinical Medicine 2011; 17(4):50-56 (In Persian).